

Rec'd PCT/PTO 09 SEP 2004

PCT/JP.02/13404

10/50771

16.01.03

日 本 国 特 許 庁

JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2002年 3月18日

出 願 番 号

Application Number:

特願2002-074162

[ST.10/C]:

[JP2002-074162]

出 願 人

Applicant(s):

旭化成株式会社

REC'D 07 FEB 2003

WIPO

PCT

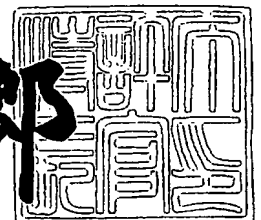
BEST AVAILABLE COPY

**PRIORITY  
DOCUMENT**  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2003年 1月 7日

特 許 庁 長 官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

太田信一郎



出証番号 出証特2002-3103317

【書類名】 特許願

【整理番号】 X14-00361

【提出日】 平成14年 3月18日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 C08L 69/00

【発明者】

    【住所又は居所】 岡山県倉敷市潮通 3 丁目 1 3 番 1 旭化成株式会社内

    【氏名】 宮本 朗

【発明者】

    【住所又は居所】 岡山県倉敷市潮通 3 丁目 1 3 番 1 旭化成株式会社内

    【氏名】 渋谷 和宏

【発明者】

    【住所又は居所】 岡山県倉敷市潮通 3 丁目 1 3 番 1 旭化成株式会社内

    【氏名】 八谷 広志

【特許出願人】

    【識別番号】 0000000033

    【氏名又は名称】 旭化成株式会社

    【代表者】 山本 一元

【手数料の表示】

    【予納台帳番号】 011187

    【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

    【物件名】 明細書 1

    【物件名】 要約書 1

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 芳香族ポリカーボネート系樹脂組成物

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 芳香族ポリカーボネート (A) 100 重量部に対して、芳香族ポリカーボネートを除く熱可塑性樹脂 (B) 0～40 重量部、無機化合物粒子 (C) 0.01～10 重量部を含み、無機化合物粒子 (C) が粒子径 10～200 nm の範囲に 70 % 以上存在することを特徴とする芳香族ポリカーボネート系樹脂組成物。

【請求項 2】 該無機化合物粒子 (C) が、粒子径 10～200 nm の範囲に 80 % 以上存在することを特徴とする請求項 1 記載の芳香族ポリカーボネート系樹脂組成物。

【請求項 3】 該芳香族ポリカーボネート系樹脂組成物が、さらに、アルカリ金属塩およびアルカリ土類金属塩から選ばれる少なくとも 1 種の金属塩 (D) 0.0001～1 重量部を含むことを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の芳香族ポリカーボネート系樹脂組成物。

【請求項 4】 該芳香族ポリカーボネート系樹脂組成物が、さらに、フルオロポリマー (E) 0.01～3 重量部を含むことを特徴とする請求項 1～3 に記載の芳香族ポリカーボネート系樹脂組成物。

【請求項 5】 該無機化合物粒子 (C) が酸化珪素、酸化チタン、及び酸化アルミニウムから選ばれる 1 種または 2 種以上の無機化合物粒子であることを特徴とする請求項 1～4 に記載の芳香族ポリカーボネート系樹脂組成物。

【請求項 6】 該酸化珪素が湿式法で製造された非晶質酸化珪素及び／または乾式法で製造された非晶質ヒュームドシリカであることを特徴とする請求項 5 に記載の芳香族ポリカーボネート系樹脂組成物。

【請求項 7】 該酸化珪素が乾式法で製造された非晶質ヒュームドシリカであり、該非晶質ヒュームドシリカが、細孔容積が 0.3 ml/g 以下であることを特徴とする請求項 5 に記載の芳香族ポリカーボネート系樹脂組成物。

【請求項 8】 該無機化合物粒子 (C) が、珪素含有化合物で表面修飾された無機化合物粒子であることを特徴とする請求項 1～7 記載の芳香族ポリカーボ

ネート系樹脂組成物。

【請求項 9】 該珪素含有化合物が、クロロシラン、アルコキシシラン、ヒドロシラン、シリルアミン、シランカップリング剤、ポリオルガノシロキサンからなる群から選ばれる 1 種または 2 種以上の珪素含有化合物であることを特徴とする請求項 8 に記載の芳香族ポリカーボネート系樹脂組成物。

【請求項 10】 該芳香族ポリカーボネート (A) が、重量平均分子量 15,000～30,000 の芳香族ポリカーボネートであることを特徴とする請求項 1～9 に記載の芳香族ポリカーボネート系樹脂組成物。

【請求項 11】 該芳香族ポリカーボネート (A) が主鎖内に分岐構造を有することを特徴とする請求項 1～10 に記載の芳香族ポリカーボネート系樹脂組成物。

【請求項 12】 該芳香族ポリカーボネート (A) が、全末端基数に占めるフェノール性末端基数の比率が 5～70 モル%であることを特徴とする請求項 1～11 に記載の芳香族ポリカーボネート系樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、難燃性、耐衝撃性、耐熱変形性、耐湿熱性、熱安定性、及び成形性のバランスに優れる芳香族ポリカーボネート系樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】

芳香族ポリカーボネートは、耐熱変形性、耐衝撃性、難燃性、透明性、等に優れていることから、自動車用材料、電気材料、住宅材料、等の多岐の分野で使用されている。特に難燃化された芳香族ポリカーボネート系樹脂組成物は、コンピューター、ノートブック型パソコン、複写機、プリンター、携帯機器等の各種の OA 機器や家電機器の部材として広く使用されている。

【0003】

近年、コストダウンや軽量化のために、芳香族ポリカーボネート系樹脂組成物を使用する各種の製品において、その製品肉厚は薄肉化の傾向にある。その為、

高い溶融流動性と機械的特性を有し、かつ、高度な難燃性を有する芳香族ポリカーボネート系樹脂組成物が要求されている。

従来技術では、難燃性の芳香族ポリカーボネート系樹脂組成物を得る方法として、臭素系難燃剤やリン系難燃剤を使用して難燃化する方法が広く用いられてきた。しかしながら、耐熱変形性や熱安定性が低下することや、環境に対する配慮の観点から、臭素系難燃剤やリン系難燃剤を使用しない難燃性の芳香族ポリカーボネート系樹脂組成物が強く求められている。

#### 【0004】

このような要請に対して、近年、芳香族ポリカーボネート系樹脂組成物にシリコン系化合物や無機系化合物を添加することにより難燃性を向上させる試みがなされている。例えば、シリカとポリオルガノシロキサンからなる平均粒子径1～1,000 $\mu$ mのシリコンポリマーパウダーを含んだ樹脂組成物（特開平8-113712号公報（米国特許5,391,594号公報に対応））、熱可塑性樹脂にシリコン及び無機物との混合物が添加された難燃性樹脂組成物（特開平11-140329号公報）、等が開示されている。

#### 【0005】

しかしながら、上記公報に例示される樹脂組成物では、シリコン系化合物や無機系化合物が樹脂組成物中で不均質に分散し、かつ大きな粒子径のものが含まれること、及び、組成物の熱安定性が不十分であること、等の理由により、難燃性と耐衝撃性等の機械的強度を同時に維持しつつ、流動性を向上させることは容易ではなかった。

すなわち、溶融流動性の向上させる方法として、低分子量の芳香族ポリカーボネートを使用すると耐衝撃性と難燃性の安定発現を欠き、また、樹脂組成物の熱安定性が不十分であるために溶融樹脂の温度を上げて溶融流動性を向上させる方法にも自ずと限界があった。

#### 【0006】

一方、芳香族ポリカーボネートに有機スルホン酸アルカリ金属塩等の金属塩を添加して難燃性を付与する技術についても、その改良技術が多く報告されており、最近の例では芳香族ポリカーボネートに有機シロキサン化合物とフッ素含有化

合物ならびに有機アルカリ金属塩を含む組成物（特開 2 0 0 1 - 2 7 0 9 8 3 号公報）、芳香族ポリカーボネートにコアシェルタイプグラフトゴムとフッ素含有化合物ならびに有機アルカリ金属塩を含む組成物（特開 2 0 0 1 - 4 0 2 0 2 号公報）、等があるが、これら公報に例示される組成物においても高度な難燃性と熱安定性を同時に向上させることは自ずと限界があった。

## 【 0 0 0 7 】

また、芳香族ポリカーボネート系樹脂組成物にナノメートルオーダーサイズの無機系化合物微粒子を添加して難燃性を改良する試みもなされている。

例えば、特開 2 0 0 1 - 1 5 2 0 3 0 号公報では、金属、金属塩、無機化合物から選択される添加剤を担持した無機多孔質を粉砕して得た粒径が 1 0 ~ 1 0 0 n m の粒子を含む樹脂組成物が記載されているが、該組成物では粒子径が不均一でありその分布が広いために、難燃性能や耐衝撃性等の機械的強度にばらつきがあり、これらの性能を安定に発現させる上で問題があった。

## 【 0 0 0 8 】

また、特開平 9 - 3 1 0 0 1 1 号公報、特表 2 0 0 1 - 5 1 2 7 6 5 号公報では、芳香族ポリカーボネート／アクリロニトリル・ブタジエン・スチレン系樹脂／リン酸エステル系難燃剤からなる組成物にさらに超微粒子無水シリカを配合する技術が記載されているが同技術ではリン酸エステル系難燃剤が必須成分である。

さらに、W O 0 0 / 5 0 5 1 1 号公報では熱可塑性樹脂にナノメートルオーダーサイズの無機化合物を配合する技術が開示されているが、同公報記載の方法により、高度な難燃性を安定に発現し、さらに、耐衝撃性、耐湿熱性、熱安定性、及び成形性のバランスに優れた芳香族ポリカーボネート系樹脂組成物を得るには未だ不十分であった。

## 【 0 0 0 9 】

## 【発明が解決しようとする課題】

上記状況を鑑み、本発明の課題は、臭素系難燃剤やリン系難燃剤を使用せずとも薄肉の成形体においても高度な難燃性が安定に発現し、難燃性、耐衝撃性、耐熱変形性、耐湿熱性、熱安定性、及び成形性のバランスに優れた芳香族ポリカー

ボネート系樹脂組成物を提供することにある。

【 0 0 1 0 】

【課題を解決するための手段】

本発明者等はかかる課題を解決するために、無機化合物粒子を含む芳香族ポリカーボネート系樹脂組成物に関して検討した。その結果、無機化合物粒子を特定の粒子径分布範囲で樹脂組成物中に分散させることにより、樹脂組成物の難燃性を飛躍的に向上させることができ、その結果、難燃性、耐衝撃性、耐熱変形性、耐湿熱性、及び成形性が、従来技術では容易に達し得ない高いレベルでバランスした芳香族ポリカーボネート系樹脂組成物が得られるという驚くべき事実を見出し、本発明をなすに至った。

【 0 0 1 1 】

すなわち本発明は、下記 [ 1 ] ～ [ 1 2 ] である。

[ 1 ] 芳香族ポリカーボネート ( A ) 1 0 0 重量部に対して、芳香族ポリカーボネートを除く熱可塑性樹脂 ( B ) 0 ～ 4 0 重量部、無機化合物粒子 ( C ) 0 . 0 1 ～ 1 0 重量部を含み、無機化合物粒子 ( C ) が粒子径 1 0 ～ 2 0 0 n m の範囲に 7 0 % 以上存在することを特徴とする芳香族ポリカーボネート系樹脂組成物。

[ 2 ] 該無機化合物粒子 ( C ) が、粒子径 1 0 ～ 2 0 0 n m の範囲に 8 0 % 以上存在することを特徴とする前記 [ 1 ] 記載の芳香族ポリカーボネート系樹脂組成物。

[ 3 ] 該芳香族ポリカーボネート系樹脂組成物が、さらに、アルカリ金属塩およびアルカリ土類金属塩から選ばれる少なくとも 1 種の金属塩 ( D ) 0 . 0 0 0 1 ～ 1 重量部を含むことを特徴とする前記 [ 1 ] または [ 2 ] に記載の芳香族ポリカーボネート系樹脂組成物。

【 0 0 1 2 】

[ 4 ] 該芳香族ポリカーボネート系樹脂組成物が、さらに、フルオロポリマー ( E ) 0 . 0 1 ～ 3 重量部を含むことを特徴とする前記 [ 1 ] ～ [ 3 ] に記載の芳香族ポリカーボネート系樹脂組成物。

[ 5 ] 該無機化合物粒子 ( C ) が酸化珪素、酸化チタン、及び酸化アルミニウムから選ばれる 1 種または 2 種以上の無機化合物粒子であることを特徴とする前記

〔1〕～〔4〕に記載の芳香族ポリカーボネート系樹脂組成物。

〔6〕該酸化珪素が湿式法で製造された非晶質酸化珪素及び／または乾式法で製造された非晶質ヒュームドシリカであることを特徴とする前記〔5〕に記載の芳香族ポリカーボネート系樹脂組成物。

【0013】

〔7〕該酸化珪素が乾式法で製造された非晶質ヒュームドシリカであり、該非晶質ヒュームドシリカが、細孔容積が0.3 ml/g以下であることを特徴とする前記〔5〕に記載の芳香族ポリカーボネート系樹脂組成物。

〔8〕該無機化合物粒子（C）が、珪素含有化合物で表面修飾された無機化合物粒子であることを特徴とする前記〔1〕～〔7〕に記載の芳香族ポリカーボネート系樹脂組成物。

〔9〕該珪素含有化合物が、クロロシラン、アルコキシシラン、ヒドロシラン、シルアミン、シランカップリング剤、ポリオルガノシロキサンからなる群から選ばれる1種または2種以上の珪素含有化合物であることを特徴とする前記〔8〕に記載の芳香族ポリカーボネート系樹脂組成物。

【0014】

〔10〕該芳香族ポリカーボネート（A）が、重量平均分子量15,000～30,000の芳香族ポリカーボネートであることを特徴とする前記〔1〕～〔9〕に記載の芳香族ポリカーボネート系樹脂組成物。

〔11〕該芳香族ポリカーボネート（A）が主鎖内に分岐構造を有することを特徴とする前記〔1〕～〔10〕に記載の芳香族ポリカーボネート系樹脂組成物。

〔12〕該芳香族ポリカーボネート（A）が、全末端基数に占めるフェノール性末端基数の比率が5～70モル％であることを特徴とする前記〔1〕～〔11〕に記載の芳香族ポリカーボネート系樹脂組成物。

【0015】

【発明の実施の形態】

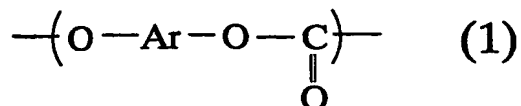
本発明について、以下具体的に説明する。

本発明の成分（A）として使用することができる芳香族ポリカーボネートは、下記式（1）で表される繰り返し単位からなる主鎖を有する。



【0016】

【化1】

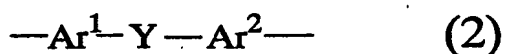


【0017】

(式中、Arは、二価の炭素数5～200芳香族残基であり、例えば、フェニレン、ナフチレン、ビフェニレンやピリジレンであり、それらは非置換又は置換されていてもよく、あるいはまた、下記式(2)で表されるものが挙げられる。

【0018】

【化2】

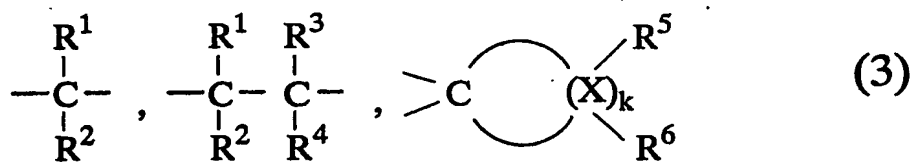


【0019】

(式中、Ar<sup>1</sup>及びAr<sup>2</sup>は、それぞれアリーレン基である。例えばフェニレン、ナフチレン、ビフェニレン、ピリジレン等の基を表し、それらは非置換又は置換されていてもよく、Yは下記式(3)で表されるアルキレン基、または置換アルキレン基である。)

【0020】

【化3】



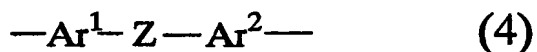
【0021】

(式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 及び $R^4$ はそれぞれ独立に水素原子、炭素数1～6低級アルキル基、炭素数5～10シクロアルキル基、炭素数6～30アリール基、炭素数7～31アラルキル基であって、場合によりハロゲン原子、炭素数1～10アルコキシ基で置換されていてもよく、 $k$ は3～11の整数であり、 $R^5$ 及び $R^6$ は、各 $X$ について個々に選択され、お互いに独立に水素原子、または炭素数1～6低級アルキル基、炭素数6～30アリール基であって、場合によりハロゲン原子、炭素数1～10アルコキシ基で置換されていてもよく、 $X$ は炭素原子を表す。)

また、下記式(4)で示される二価の芳香族基を共重合体成分として含有していても良い。

【0022】

【化4】



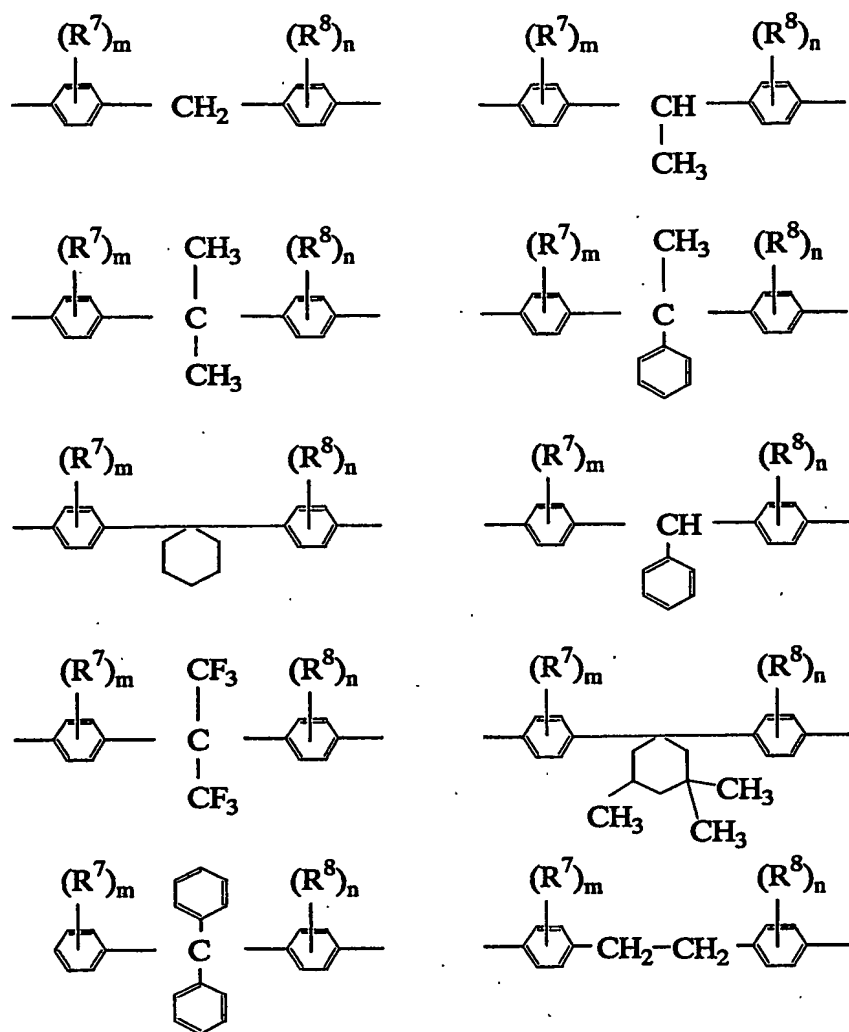
【0023】

(式中、 $\text{Ar}^1$ 、 $\text{Ar}^2$ は前記式(2)と同じ。 $\text{Z}$ は単なる結合、または、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{CO}_2-$ 、 $-\text{CON}(\text{R}^1)-$ ( $\text{R}^1$ は前記式(3)と同じ)等の二価の基である。)

これら二価の芳香族基の例としては、下記で表されるもの等が挙げられる。

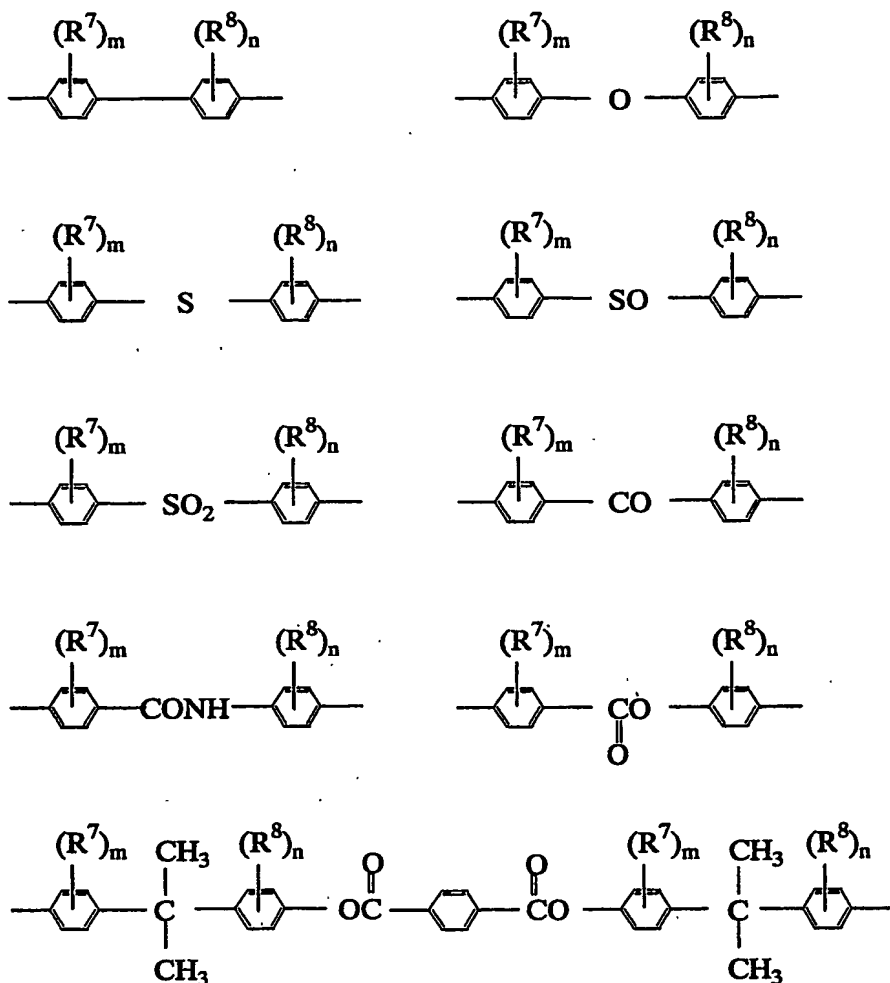
【0024】

【化 5】



【 0 0 2 5 】

## 【化 6】



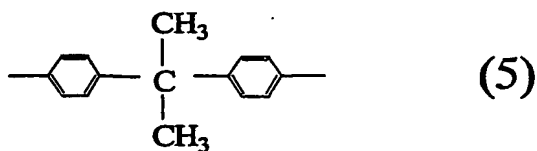
## 【0 0 2 6】

(式中、 $R^7$ 及び $R^8$ は、それぞれ独立に、水素、ハロゲン、炭素数1～10アルキル基、炭素数1～10アルコキシ基、炭素数5～10シクロアルキル基または炭素数6～30アリール基である。 $m$ 及び $n$ は1～4の整数で、 $m$ が2～4の場合には各 $R^7$ はそれぞれ同一でも異なるものであってもよいし、 $n$ が2～4の場合には各 $R^8$ はそれぞれ同一でも異なるものであってもよい。)

中でも、下記式(5)で表されるものが好ましい一例である。

## 【0 0 2 7】

【化7】



【0028】

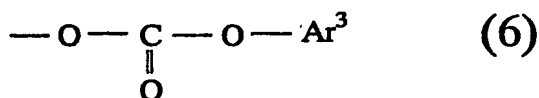
特に、上記式(5)で表されるものをArとする繰り返しユニットを85モル%以上(芳香族ポリカーボネート中の全モノマー単位を基準として)含む芳香族ポリカーボネートが特に好ましい。

また、本発明に用いることができる芳香族ポリカーボネートは、三価以上の芳香族基を分岐点とする分岐構造を有していても良い。

ポリマー末端の分子構造は特に限定されないが、フェノール基、アリールカーボネート基、アルキルカーボネート基から選ばれた1種以上の末端基を結合することができる。アリールカーボネート末端基は、下記式(6)で表される。

【0029】

【化8】



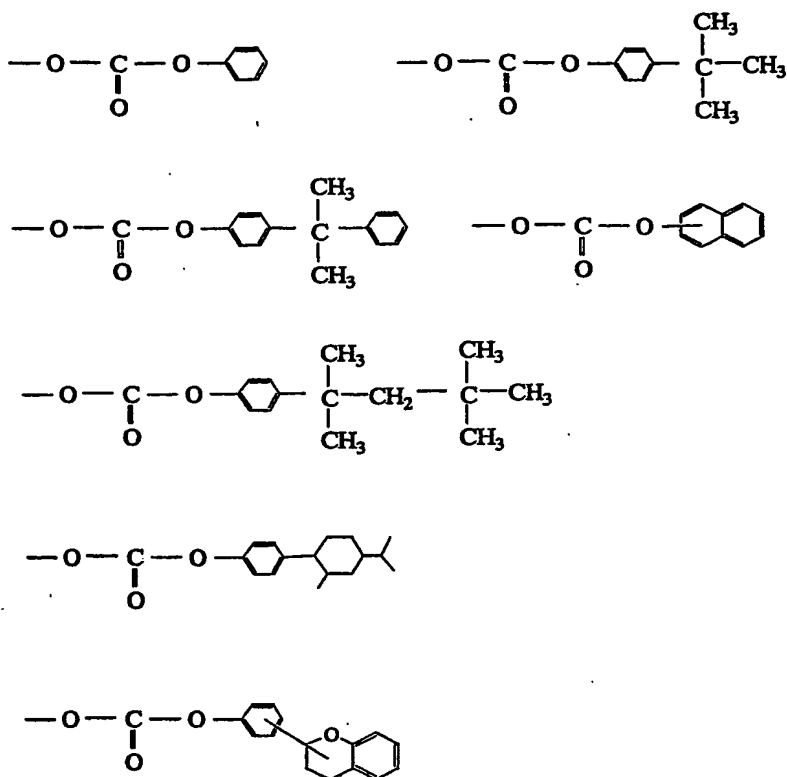
【0030】

(式中、Ar<sup>3</sup>は一価の炭素数6～30芳香族基であり、芳香環は置換されていても良い。)

アリールカーボネート末端基の具体例としては、例えば、下記式で表されるものが挙げられる。

【0031】

【化 9】

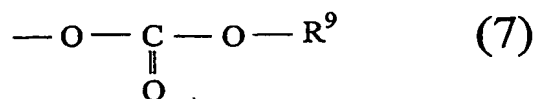


【 0 0 3 2】

アルキルカーボネート末端基は下記式（7）で表される。

【 0 0 3 3】

【化 1 0】



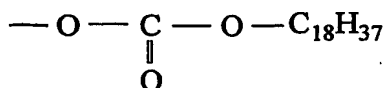
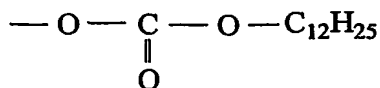
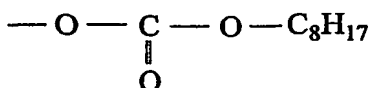
【 0 0 3 4】

（式中、 $\text{R}^9$ は炭素数 1 ～ 2 0 の直鎖もしくは分岐アルキル基を表す。）

アルキルカーボネート末端基の具体例としては、例えば下記式で表されるものが挙げられる。

【 0 0 3 5】

【化 1 1】



【0 0 3 6】

これらの中で、フェノール基、フェニルカーボネート基、p-tert-ブチルフェニルカーボネート基、p-クミルフェニルカーボネート等が好ましく用いられる。

本発明において、フェノール基末端と他の末端との比率は、特に限定されないが、優れた難燃性と耐衝撃性と熱安定性をバランスよく発現させるという観点からは、フェノール基末端の比率が全末端基数の5～70%の範囲であることが好ましく、10～50%の範囲にあることが更に好ましい。

【0 0 3 7】

フェノール基末端量の測定方法は、一般にNMRを用いて測定する方法（NMR法）や、チタンを用いて測定する方法（チタン法）や、UVもしくはIRを用いて測定する方法（UV法もしくはIR法）で求めることができるが、本発明においては、チタン法で求めた。

本発明で用いられる芳香族ポリカーボネート（A）の重量平均分子量（Mw）は、通常、5,000～500,000であり、好ましくは10,000～100,000であり、より好ましくは13,000～50,000、特に好ましくは15,000～30,000である。

【0 0 3 8】

また、本発明で使用される芳香族ポリカーボネート（A）は、分子量が異なる2種以上の芳香族ポリカーボネートを組み合わせて使用することも好ましい実施態様である。

本発明において、芳香族ポリカーボネートの重量平均分子量 ( $M_w$ ) の測定は、ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー (GPC) を用いて行い、測定条件は以下の通りである。すなわち、テトラヒドロフランを溶媒とし、ポリスチレンゲルを使用し、標準単分散ポリスチレンの構成曲線から下式による換算分子量較正曲線を用いて求められる。

$$M_{PC} = 0.3591 M_{PS}^{1.0388}$$

( $M_{PC}$  は芳香族ポリカーボネートの分子量、 $M_{PS}$  はポリスチレンの分子量)

【0039】

本発明で用いられる芳香族ポリカーボネートは、公知の方法で製造したものを使用することができる。具体的には、芳香族ジヒドロキシ化合物とカーボネート前駆体と反応せしめる公知の方法、例えば、芳香族ジヒドロキシ化合物とカーボネート前駆体 (例えばホスゲン) を水酸化ナトリウム水溶液及び塩化メチレン溶媒の存在下に反応させる界面重合法 (例えばホスゲン法)、芳香族ジヒドロキシ化合物と炭酸ジエステル (例えばジフェニルカーボネート) などを反応させるエステル交換法 (溶融法)、ホスゲン法または溶融法で得られた結晶化カーボネートプレポリマーを固相重合する方法 (特開平 1-158033 (米国特許第 4,948,871 号に対応)、特開平 1-271426、特開平 3-68627 (米国特許第 5,204,377 号に対応)) 等の方法により製造されたものを用いることができる。

【0040】

好ましい芳香族ポリカーボネートとしては、2価フェノール (芳香族ジヒドロキシ化合物) と炭酸ジエステルとからエステル交換法にて製造された実質的に塩素原子を含まない芳香族ポリカーボネートをあげることができる。

また、芳香族ポリカーボネートのフェノール基末端量は、ホスゲン法においては例えば米国特許 4,736,013 号公報等に記載の方法により、一方、溶融法や固相重合法のようなエステル交換法では、芳香族ジヒドロキシ化合物とジフェニルカーボネートのモル比調整や、特公平 7-98862 号公報記載の方法等で調整することが可能である。

【0041】

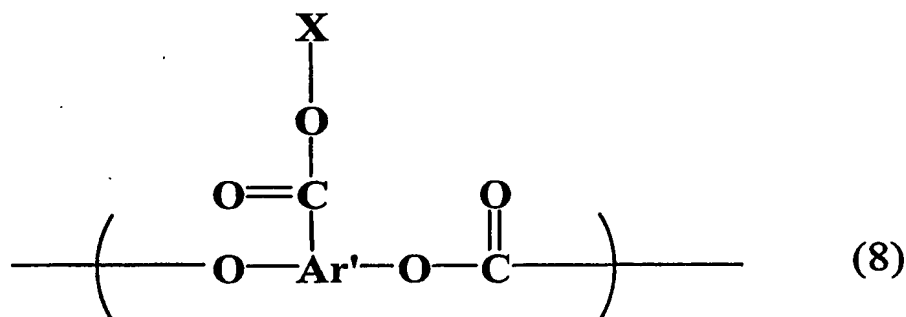


また、本発明では、芳香族ポリカーボネート（A）が、主鎖に分岐構造を有する芳香族ポリカーボネートであることが、成形加工性を向上させる上で好ましい。このような分岐構造を有する芳香族ポリカーボネートを得る方法として、三価以上の多価ヒドロキシ化合物を共重合成分として添加して製造する方法、例えば、米国特許 4, 6 7 7, 1 6 2 号公報、同 4, 5 6 2, 2 4 2 号公報、ドイツ国特許 3, 1 4 9, 8 1 2 号公報等に示されている方法もあるが、本発明で用いることができる特に好ましい分岐構造を有する芳香族ポリカーボネートは、米国特許 5, 9 3 2, 6 8 3 号公報に記載された方法で製造することができる。

特に本発明では、下記式（8）、

【0042】

【化12】



【0043】

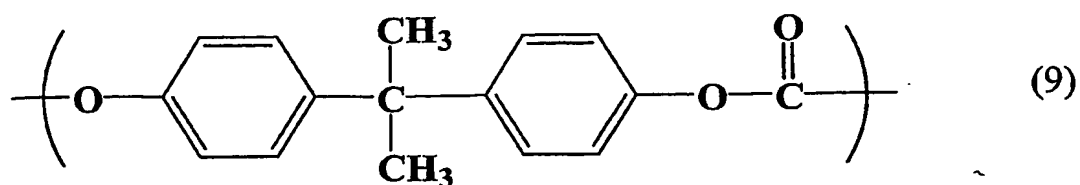
（式中、Ar' は3価の炭素数5～200の芳香族基を表し、Xは式（1）で表される繰り返し単位を含む。）

に示す分岐構造に相当する単位（以下、「分岐構造」と称す。）が、好ましくは0.01～0.5モル%の範囲、より好ましくは0.03～0.3モル%の範囲で含む芳香族ポリカーボネートを好ましく使用することができる。

本発明で使用される芳香族ポリカーボネートとして、好ましい例は、その主鎖構造は下記式（9）であり、

【0044】

【化13】

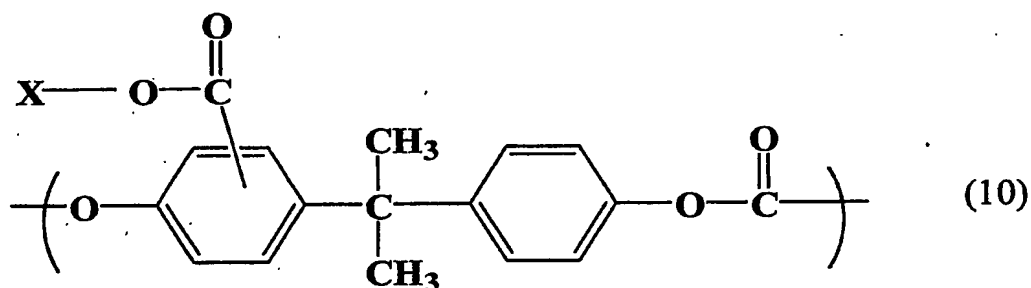


【0045】

下記式(10)で表される分岐構造を、好ましくは0.01~0.5モル%の範囲、より好ましくは0.03~0.3モル%の範囲で含む芳香族ポリカーボネートである。

【0046】

【化14】



【0047】

(式中、Xは式(9)で表される繰り返し構造単位を含む。)

本発明の芳香族ポリカーボネート系樹脂組成物では、樹脂組成物の溶融流動性、あるいは耐衝撃性等の機械的特性を改良する目的の場合は、芳香族ポリカーボネートを除くその他の熱可塑性樹脂(B)を40重量部以下使用することが可能である。

該成分(B)としては、例えば、ポリスチレン系樹脂、ポリフェニレンエーテル系樹脂、ポリオレフィン系樹脂、ポリ塩化ビニル系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリフェニレンスルフィド系樹脂、ポリメタクリレート系樹脂、ゴム変性重合体、等から選ばれる1種もしくは2種以上を組み合わせて使

用することができる。

【 0 0 4 8 】

上記成分（B）の中で、本発明において好ましく使用することができるものとして、ポリスチレン系樹脂、および／またはゴム変性重合体を挙げることができる、特に好ましいのはゴム変性重合体である。

該ポリスチレン系樹脂とは、芳香族ビニル化合物を重合させて得られる樹脂、あるいは芳香族ビニル化合物を主成分とし、これに共重合可能な芳香族ビニル化合物以外のビニル化合物を共重合させた共重合体であり、アクリロニトリル・スチレン共重合樹脂（AS）やポリスチレン樹脂（PS）、等を好ましく使用することができる。本発明では、該ポリスチレン系樹脂を1種あるいは2種以上を組み合わせて使用することができ、この場合、該ポリスチレン系樹脂の好ましい重量平均分子量は40,000～200,000、より好ましくは80,000～150,000、更に好ましくは、90,000～130,000である。

【 0 0 4 9 】

また、上記ゴム変性重合体とは、ゴム質重合体、および、1種または2種以上のビニル化合物を成分に含むゴム変性重合体全般を表す。

上記ゴム変性重合体のゴム質重合体としては、ガラス転移温度が0℃以下のものであれば用いることができる。具体的には、ポリブタジエン、スチレン・ブタジエン共重合ゴム、ブタジエン・アクリル酸ブチル共重合ゴム、アクリロニトリル・ブタジエン共重合ゴム等のジエン系ゴム、ポリアクリル酸ブチル等のアクリル系ゴム、シリコーン・アクリル複合ゴム、ポリイソブレン、ポリクロロブレン、エチレン・プロピレンゴム、エチレン・プロピレン・ジエン三元共重合ゴム、スチレン・ブタジエンブロック共重合ゴム、スチレン・イソブレンブロック共重合ゴム等のブロック共重合体、およびそれらの水素添加物等を使用することができる。これらの重合体の中で、好ましくは、ポリブタジエン、スチレン・ブタジエン共重合ゴム、アクリロニトリル・ブタジエン共重合ゴム、ポリアクリル酸ブチル等が挙げられる。

【 0 0 5 0 】

ゴム変性重合体中のゴム質重合体の割合は1～95重量%の範囲で用いられる

が、必要とする機械的強度、剛性、成形加工性に応じて決められる。好ましくは、10～85重量%であり、より好ましくは30～70重量%である。

ゴム変性重合体に使用されるビニル化合物としては、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、パラメチルスチレン等の芳香族ビニル化合物、メチルメタクリレート、メチルアクリレート、ブチルアクリレート、エチルアクリレートなどのアルキル（メタ）アクリレート類、アクリル酸、メタクリル酸などの（メタ）アクリル酸類、アクリロニトリル、メタアクリロニトリル等のシアン化ビニル単量体、無水マレイン酸等の $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸、N-フェニルマレイミド、N-メチルマレイミド、N-シクロヘキシルマレイミド等のマレイミド系単量体、グリシジルメタクリレート等のグリシジル基含有単量体があげられるが、好ましくは、芳香族ビニル化合物、アルキル（メタ）アクリレート類、シアン化ビニル単量体、マレイミド系単量体であり、さらに好ましくは、スチレン、アクリロニトリル、N-フェニルマレイミド、ブチルアクリレートである。これらのビニル化合物は単独あるいは2種以上を組み合わせる用いることができる。好ましくは、芳香族ビニル化合物と芳香族以外のビニル化合物の組み合わせである。この場合、芳香族ビニル化合物と芳香族以外のビニル化合物は任意の割合で用いられるが、芳香族以外のビニル化合物の好ましい割合は、全ビニル化合物の合計量に対して、5～80重量%の範囲である。

#### 【0051】

また、ゴム変性共重合体の製造方法は特に限定されず、バルク重合、溶液重合、懸濁重合、乳化重合など通常公知の製造方法を挙げることができる。

中でも、バルク重合、あるいは溶液重合により製造されたゴム変性共重合体は、乳化剤を使用せずにゴム変性共重合体を得ることが出来るために、乳化剤に由来する脂肪酸あるいは脂肪酸金属塩をゴム変性樹脂中に実質的に含まないので、芳香族ポリカーボネートに与える悪影響が少なく、ゴム変性共重合体として特に好適に使用できる。

#### 【0052】

本発明で好ましく使用できる成分（B）としてのゴム変性重合体の好ましい例として、アクリロニトリル・ブタジエン・スチレン共重合体（ABS）、メチル

メタクリレート・ブタジエン・スチレン共重合体 (MBS)、メチルメタクリレート・ブタジエン共重合体 (MB)、メチルメタクリレート・ブチルアクリレート共重合体 (MBA)、メチルメタクリレート・ブチルアクリレート・スチレン共重合体 (MBAS)、アクリロニトリル・ブチルアクリレート・スチレン共重合体 (AAS)、ハイインパクトポリスチレン (HIPS)、等を例示することができる。

## 【0053】

上記ゴム変性重合体において、市販されている好ましい例として、三菱レーヨン (株) より製造されている「メタブレンC-223A」、「メタブレンC-323A」、「メタブレンS-2001」、鐘淵化学工業 (株) より製造されている「カネエースM-511」、「カネエースB-564」、「カネエースB56」、「カネエースM521」、「カネエースB521」、「カネエースFM」、「カネエースFT80」、呉羽化学工業 (株) より製造されている「クレハパラロイドBTA751」、「クレハパラロイドEXL2602」、「クレハパラロイドEXL2315」、ローム&ハース社より製造されている「KM-330」、台湾国台湾プラスチック社より製造されている「M-51」、等を挙げることができる。

## 【0054】

本発明において成分 (B) を使用する場合、成分 (B) の使用量は、芳香族ポリカーボネート (A) と成分 (B) の合計100重量部に対し、0~40重量部であり、好ましくは0.1~30重量部、さらに好ましくは0.5~15重量部である。

本発明における成分 (C) は、無機化合物粒子であり、樹脂組成物中において、無機化合物粒子数の70%以上が粒子径10~200nmの範囲に存在することが、高度な難燃性能、耐衝撃性、耐熱変形性、耐湿熱性、熱安定性、および成形性のバランスに優れた芳香族ポリカーボネート系樹脂組成物を得る上で必要であり、好ましくは75%以上、更に好ましくは80%以上である。

## 【0055】

本発明では、無機化合物粒子の粒子径は、透過型電子顕微鏡を用いて樹脂組成

物の超薄切片を観察するか、あるいは走査型プローブ原子間力顕微鏡を用いて樹脂組成物の切出面を観察し、写真撮影を行い、観察写真から樹脂組成物中における 300 個以上の粒子に対して個々の粒子径を計測する。さらに粒子径分布を求める。各粒子の粒子径は、粒子の面積  $S$  を求め、 $S$  を用いて、 $(4 S / \pi)^{0.5}$  を各粒子の粒子径とする。

## 【 0 0 5 6 】

尚、無機化合物粒子の粒子径は、樹脂組成物中で観察される個々の独立した粒子に対して計測されるが、該独立した粒子が一次粒子である場合は一次粒子の粒子径として、該独立した粒子が凝集粒子や集塊粒子で有る場合は該凝集粒子や該集塊粒子を一つの粒子として粒子径を計測する。

本発明では、成分 (C) は、その表面が珪素含有化合物で表面被覆されることにより、樹脂組成物中で良好に分散させることが容易となり、さらに、成分 (C) と樹脂との間の界面親和性が向上するために樹脂組成物の耐衝撃性や伸び特性等の機械的物性を一層高レベルに維持することができるので、特に好ましい。

## 【 0 0 5 7 】

本発明の組成物における難燃性向上効果は、例えば、低分子量の芳香族ポリカーボネートを使用した場合においても燃焼試験中の火炎の滴下が生じにくくなること、及び／または火炎の消炎時間が短縮されること、さらには、薄肉の成形体でも優れた難燃性が安定に発現すること、等によりその効果を確認することができる。この顕著な難燃性向上効果が発現するメカニズムについては明らかではないが、成分 (C) による燃焼時における溶融樹脂の増粘作用、さらには、燃焼抑制に機能する炭化層（チャー層）の形成促進作用、等が機能するものと推定される。

## 【 0 0 5 8 】

本発明における成分 (C) の無機化合物粒子は、例えば、硫酸マグネシウム、硫酸カルシウム、硫酸ストロンチウム、硫酸バリウム、酸化ゲルマニウム、酸化第鉛(II)、酸化鉛(I)、酸化セシウム(IV)、酸化セシウム(III)、酸化スズ(II)、酸化スズ(IV)、酸化亜鉛、酸化チタン、酸化珪素、酸化ジルコニウム、酸化ハフニウム、酸化アルミニウム、酸化スカンジウム、酸化ランタン、酸化鉄(III)、

等を挙げることができ、これらの群から選ばれる1種または2種以上を組み合わせ使用することが可能である。

#### 【0059】

本発明では、前記列挙した成分(C)の中でも、酸化珪素、酸化チタン、酸化アルミニウムが好ましく、特に好ましいものは酸化珪素である。

該酸化珪素は「合成シリカ」とも呼ばれ、大別すると、湿式法と乾式法の2通りの方法により合成する事ができる。前者は、珪酸ソーダと鉱酸との反応により合成されるもの、アルコキシシランの加水分解によるもの等がある。後者には、ハロゲン化珪素の酸水素炎中での高温加水分解により合成されるもの、等がある。このような合成シリカは非晶質であることが本発明の成分(C)として好ましい。

#### 【0060】

前記好ましい非晶質シリカは、湿式法においては、水とアルカリ金属シリケートの混合物に60～90℃で酸を添加することにより製造される。水及び／またはシリケートは別々に加熱してもよいし、同時に混合して加熱してもよい。アルカリ金属シリケートは、メタまたはジシリケートのアルカリ金属またはアルカリ土類金属塩等であり、特に制限されない。また反応媒体として硫酸ナトリウム等の電解質を用いることが好ましい。

#### 【0061】

また、前記好ましい非晶質シリカとして、乾式法によって得られる、一般に「ヒュームドシリカ」と称される、親水性または疎水性のヒュームドシリカが挙げられ、本発明では、疎水性のヒュームドシリカが特に好ましく使用できる。

このようなヒュームドシリカは、例えば特開2000-86227号公報に記載の方法により製造する事ができ、4塩化珪素と水素、酸素、水を用いて、高温加水分解する乾式法により製造することができる。具体的な製造例として、揮発性珪素化合物を原料とし、これを可燃ガス及び酸素を含有する混合ガスと共にバーナーに供給して燃焼させた火炎中で1,000～2,100℃の高温で加熱分解する方法を挙げることができる。ここで原料となる揮発性珪素化合物としては、例えば、揮発性のハロゲン化珪素化合物が好ましく、 $\text{SiH}_4$ 、 $\text{SiCl}_4$ 、C

$\text{H}_3\text{SiCl}_3$ 、 $\text{CH}_3\text{SiHCl}_2$ 、 $\text{HSiCl}_3$ 、 $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$ 、 $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ 、 $(\text{CH}_3)_2\text{SiH}_2$ 、 $(\text{CH}_3)_3\text{SiH}$ 、アルコキシシラン類等が挙げることができる。また、可燃ガス及び酸素を含有する混合ガスは水を生成させるものが好ましく、水素やメタン、ブタン等が適当であり、酸素含有ガスとして酸素、空気等が用いられる。

## 【0062】

揮発性珪素化合物と混合ガスの量比は、揮発性珪素化合物のモル当量を1モル当量として、酸素及び可燃性ガスである水素を含む混合ガス中での酸素のモル当量2.5～3.5、及び水素のモル当量を1.5～3.5の範囲に調整するのが好ましい。尚、ここで酸素と水素についてのモル当量とは、各原料化合物（揮発性珪素化合物）と反応する化学量論的な当量を表すものとする。また、メタン等の炭化水素燃料を用いる場合は、水素換算のモル当量を表すものとする。該方法において、シリカの平均粒子径を小さくするには、揮発性珪素化合物1モルに対して、水素、酸素を過剰量用いることにより、反応混合物中の固体（シリカ）／気体（酸素、水素）の比を小さくし、これにより固体粒子間の衝突を少なくして溶融による粒子成長を抑制することにより達成することができる。

## 【0063】

本発明では、成分（C）は、珪素含有化合物で表面修飾されることが好ましい。本発明でいう「表面修飾」とは、共有結合を介する表面修飾、及び／または、ファンデルワールス力や水素結合による表面修飾が含まれるが、好ましくは前者の共有結合を介する表面修飾である。

該珪素含有化合物は、クロロシラン、アルコキシシラン、ヒドロシラン、シリルアミン、シランカップリング剤、ポリオルガノシロキサンからなる群から選ばれる1種または2種以上の珪素含有化合物である。

## 【0064】

前記クロロシランとは、分子内に1～4個の塩素原子を含む珪素含有化合物を表し、例えば、炭素数1～12アルキルトリクロロシラン、メチルジクロロシラン、ジメチルジクロロシラン、トリメチルクロロシラン、フェニルトリクロロシラン、ジフェニルクロロシラン、トリフロロプロピルトリクロロシラン、ヘプタ



デカフロロデシルトリクロロシラン、等を挙げることができ、中でも、ジメチルジクロロシラン、オクチルトリクロロシラン、トリメチルクロロシランが好ましい。

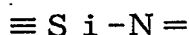
#### 【0065】

前記アルコキシシランとは、分子内に1～4個のメトキシ基またはエトキシ基を含む珪素含有化合物を表し、例えば、テトラメトキシシラン、炭素数1～12アルキルトリメトキシシラン、ジメチルメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、テトラエトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、ヘキシルトリエトキシシラン、トリフルオロプロピルトリメトキシシラン、ヘプタデカトリフルオロデシルトリメトキシシラン、等を挙げることができ、中でも、メチルトリメトキシシラン、オクチルトリメトキシシラン、デシルトリメトキシシラン、ジメチルジメトキシシランが好ましい。

#### 【0066】

前記ヒドロシランとは、分子内に1～4個のSi-H結合を含む珪素含有化合物を表し、例えば、炭素数1～12アルキルシラン、炭素数1～12ジアルキルシラン、炭素数1～12トリアルキルシラン、等を挙げることができ、中でも、オクチルシランが好ましい。

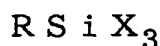
前記シリルアミンとは、分子内に下記一般式、



で表されるシリルアミン構造を含む珪素含有化合物を表し、例えば、ヘキサメチルジシラザン、ヘキサフェニルジシラザン、トリメチルシリルジメチルアミン、トリメチルシリルジエチルアミン、トリメチルシリルイミダゾール、等を挙げることができ、中でも、ヘキサメチルジシラザンが好ましい。

#### 【0067】

前記シランカップリング剤とは、分子内に下記一般式、



(但し、Rは有機材料と結合することができる官能基、例えば、ビニル基、グリシド基、メタクリル基、アミノ基、メルカプト基、等を含む有機置換基である。

一方、Xは無機材料と反応することがきる加水分解性基であり、例えば、塩素、炭素数1～4のアルコキシ基が挙げられる。）

で表される珪素含有化合物を表し、有機材料と無機材料の界面に介在して両者を結合させる機能を有する化合物である。

#### 【0068】

該シランカップリング材としては、例えば、ビニルトリクロルシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、 $\beta$ -(3,4エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、 $\gamma$ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -メタクリロキシプロピルメチルジエトキシシラン、 $\gamma$ -メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、N- $\beta$ -(アミノエチル) $\gamma$ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N- $\beta$ -(アミノエチル) $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N- $\beta$ -(アミノエチル) $\gamma$ -アミノプロピルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -アミノプロピルトリエトキシシラン、N-フェニル $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -クロロプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、等を挙げることができ、中でも、 $\beta$ -(3,4エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリエトキシシランが好ましい。

#### 【0069】

前記ポリオルガノシロキサンとは、珪素含有化合物の重合体であり、オイル状、ゴム状、レジン状のポリオルガノシロキサンを挙げることができるが、中でも、粘度が25℃で2～1,000 cStのシリコーンオイルや変性シリコーンオイルを好ましく使用することができる。

該シリコーンオイルとして、ジメチルシリコーンオイル、メチルフェニルシリコーンオイル、メチルヒドロジェンシリコーンオイルを例示することができ、ジメチルシリコーンオイル、メチルフェニルシリコーンオイルが特に好ましい。

## 【0070】

また、変性シリコンオイルとして、分子内にアミノ基、エポキシ基、カルボキシル基、水酸基、メタクリル基、メルカプト基、フェノール基、等からなる群より選ばれる1種または2種以上の反応性置換基を有する反応性シリコンオイルや、分子内にポリエーテル基、メチルスチリル基、アルキル基、炭素数8～30の高級脂肪酸エステル基、炭素数1～30のアルコキシ基、炭素数8～30の高級脂肪酸基、フッ素原子、等からなる群より選ばれる1種または2種以上の非反応性置換基を有する非反応性シリコンオイルを例示することができ、水酸基含有シリコンオイル、エポキシ基含有シリコンオイル、ポリエーテル基含有変性シリコンオイルが特に好ましい。

## 【0071】

本発明において、成分(C)に関する表面処理方法は、例えば、特開平9-310027、同9-59533、同6-87609号公報に記載された方法で行うことができる。具体的には、ヘンシェルミキサー等の攪拌装置を備えた容器に、シリカを入れ、攪拌しながら前記の各種珪素含有化合物を添加し、望ましくはガス状あるいは噴霧状で接触させて、均一に混合して高温で反応させることにより行うことができる。

## 【0072】

本発明で、特に好ましく使用することができる成分(C)は、珪素含有化合物で表面修飾されたヒュームドシリカである。

乾式法によって得られるヒュームドシリカは、一般に、複数の一次粒子が集合してなる集塊粒子の形態をなす。該集塊粒子では一次粒子間のシロキサン結合( $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ )が存在せず、一次粒子同士の凝集は水素結合やファンデルワールス力に起因するため、該集塊粒子は容易に崩壊させることができ、崩壊後の該集塊粒子の粒子系分布は比較的シャープである。

## 【0073】

また、該ヒュームドシリカの粒子表面は、約3.5個/ $\text{nm}^2$ のシラノール基が存在することにより、珪素含有化合物による表面修飾を粒子表面に対して効率よく行うことが可能である。

上記の理由により、珪素含有化合物で表面修飾されたヒュームドシリカを成分(C)として使用すると、樹脂組成物中で成分(C)の分散が容易であり、粒子径分布がシャープであるため、特に好ましい。

## 【0074】

また、乾式法によって得られるヒュームドシリカは、一次粒子が多孔質構造でなく、緻密な球状粒子であるために、吸水性が低く、このために樹脂の加水分解等の悪影響を及ぼすことが少なく、特に溶融混練や成形の過程で樹脂に与える悪影響が極めて少ないので好ましい。

該多孔質構造を判断する尺度として、窒素吸着法や水銀圧入法により測定される「細孔容積」があるが、本発明では、該細孔容積が0.3 ml/g以下である非晶質シリカが特に好ましい。

## 【0075】

また、シリカの吸水率としては、5%以下が好ましく、より好ましくは3%以下、特に好ましくは1%以下である。

本発明で好ましく使用できる成分(C)として、例えば、日本アエロジル(株)より入手可能な、「アエロジル200」、「アエロジルRX200」、「アエロジルRY200」、「アエロジルR805」、「アエロジルR202」、「アエロジルR974」、「二酸化チタンT805」、等を挙げることができる。

## 【0076】

成分(C)の配合量は、成分(A)と成分(B)の合計100重量部に対して、0.01~10重量部であり、好ましくは0.05~8重量部、より好ましくは0.1~3重量部、更に好ましくは0.1~2重量部、最も好ましくは0.15~1重量部である。

本発明の芳香族ポリカーボネート系樹脂組成物は、難燃性を向上させる目的で、アルカリ金属塩およびアルカリ土類金属塩から選ばれる少なくとも1種の金属塩(D)をさらに含むことができる。

## 【0077】

上記(D)成分としては、従来ポリカーボネート樹脂を難燃化するのに使用されている各種の金属塩が挙げられるが、本発明では、特に有機スルホン酸の金属

塩、および／または、硫酸エステルの金属塩が好ましく使用できる。また、これらは単独の使用だけでなく2種以上を混合して使用することも可能である。尚、本発明のアルカリ金属としては、リチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウムが挙げられ、アルカリ土類金属としては、ベリリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウムが挙げられ、特に好ましくはリチウム、ナトリウム、カリウムである。

## 【 0 0 7 8 】

本発明で好ましく使用することができる上記有機スルホン酸の金属塩としては、脂肪族スルホン酸アルカリ（土類）金属塩、芳香族スルホン酸アルカリ（土類）金属塩、等が挙げられる。尚、本明細書中で「アルカリ（土類）金属塩」の表記は、アルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩のいずれも含む意味で使用する。

脂肪族スルホン酸アルカリ（土類）金属塩としては、炭素数1～8のアルカンスルホン酸アルカリ（土類）金属塩、またはかかるアルカンスルホン酸アルカリ（土類）金属塩のアルキル基の一部がフッ素原子で置換したスルホン酸アルカリ（土類）金属塩、さらには炭素数1～8のパーフルオロアルカンスルホン酸アルカリ（土類）金属塩を好ましく使用することができ、特に好ましい具体例として、エタンスルホン酸ナトリウム塩、パーフルオロブタンスルホン酸カリウム塩、を例示することができる。

## 【 0 0 7 9 】

また、芳香族スルホン酸アルカリ（土類）金属塩としては、芳香族スルホン酸として、モノマー状またはポリマー状の芳香族サルファイドのスルホン酸、芳香族カルボン酸およびエステルのスルホン酸、モノマー状またはポリマー状の芳香族エーテルのスルホン酸、芳香族スルホネートのスルホン酸、モノマー状またはポリマー状の芳香族スルホン酸、モノマー状またはポリマー状の芳香族スルホンスルホン酸、芳香族ケトンのスルホン酸、複素環式スルホン酸、芳香族スルホキサイドのスルホン酸、芳香族スルホン酸のメチレン型結合による縮合体、からなる群から選ばれる少なくとも1種を芳香族スルホン酸とする芳香族スルホン酸アルカリ（土類）金属塩を挙げることができる。

## 【 0 0 8 0 】

上記、モノマー状またはポリマー状の芳香族サルファイドのスルホン酸アルカリ（土類）金属塩は、その好ましい例として、ジフェニルサルファイドー4，4'-ジスルホン酸ジナトリウム、ジフェニルサルファイドー4，4'-ジスルホン酸ジカリウムを挙げることができる。

また、上記芳香族カルボン酸およびエステルのスルホン酸アルカリ（土類）金属塩は、その好ましい例として、5-スルホイソフタル酸カリウム、5-スルホイソフタル酸ナトリウム、ポリエチレンテレフタル酸ポリスルホン酸ポリナトリウムを挙げることができる。

#### 【0081】

また、上記モノマー状またはポリマー状の芳香族エーテルのスルホン酸アルカリ（土類）金属塩は、その好ましい例として、1-メトキシナフタレンー4-スルホン酸カルシウム、4-ドデシルフェニルエーテルジスルホン酸ジナトリウム、ポリ（2，6-ジメチルフェニレンオキシド）ポリスルホン酸ポリナトリウム、ポリ（1，3-フェニレンオキシド）ポリスルホン酸ポリナトリウム、ポリ（1，4-フェニレンオキシド）ポリスルホン酸ポリナトリウム、ポリ（2，6-ジフェニルフェニレンオキシド）ポリスルホン酸ポリカリウム、ポリ（2-フルオロ-6-ブチルフェニレンオキシド）ポリスルホン酸リチウムを挙げることができる。

#### 【0082】

また、上記芳香族スルホネートのスルホン酸アルカリ（土類）金属塩は、その好ましい例として、ベンゼンスルホネートのスルホン酸カリウムを挙げることができる。

また、上記モノマー状またはポリマー状の芳香族スルホン酸アルカリ（土類）金属塩は、その好ましい例として、ベンゼンスルホン酸ナトリウム、ベンゼンスルホン酸ストロンチウム、ベンゼンスルホン酸マグネシウム、p-ベンゼンジスルホン酸ジカリウム、ナフタレンー2，6-ジスルホン酸ジカリウム、ビフェニルー3，3'-ジスルホン酸カルシウムを挙げることができる。

#### 【0083】

また、上記モノマー状またはポリマー状の芳香族スルホンスルホン酸アルカリ

(土類) 金属塩は、その好ましい例として、ジフェニルスルホン-3-スルホン酸ナトリウム、ジフェニルスルホン-3-スルホン酸カリウム、ジフェニルスルホン-3, 3'-ジスルホン酸ジカリウム、ジフェニルスルホン-3, 4'-ジスルホン酸ジカリウムを挙げることができる。

上記芳香族ケトンのスルホン酸アルカリ(土類)金属塩は、その好ましい例として、 $\alpha, \alpha, \alpha$ -トリフルオロアセトフェノン-4-スルホン酸ナトリウム、ベンゾフェノン-3, 3'-ジスルホン酸ジカリウムを挙げることができる。

#### 【0084】

上記複素環式スルホン酸アルカリ(土類)金属塩は、その好ましい例として、チオフェン-2, 5-ジスルホン酸ジナトリウム、チオフェン-2, 5-ジスルホン酸ジカリウム、チオフェン-2, 5-ジスルホン酸カルシウム、ベンゾチオフェンスルホン酸ナトリウムを挙げることができる。

上記芳香族スルホキサイドのスルホン酸アルカリ(土類)金属塩は、その好ましい例として、ジフェニルスルホキサイド-4-スルホン酸カリウムを挙げることができる。

上記芳香族スルホン酸アルカリ(土類)金属塩のメチレン型結合による縮合体は、その好ましい例として、ナフタレンスルホン酸ナトリウムのホルマリン縮合物、アントラセンスルホン酸ナトリウムのホルマリン縮合物を挙げることができる。

#### 【0085】

一方、硫酸エステルアルカリ(土類)金属塩としては、本発明では一価および/または多価アルコール類の硫酸エステルアルカリ(土類)金属塩を好ましく使用することができ、かかる一価および/または多価アルコール類の硫酸エステルとしては、メチル硫酸エステル、エチル硫酸エステル、ラウリル硫酸エステル、ヘキサデシル硫酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテルの硫酸エステル、ペンタエリスリトールのモノ、ジ、トリ、テトラ硫酸エステル、ラウリン酸モノグリセライドの硫酸エステル、パルミチン酸モノグリセライドの硫酸エステル、ステアリン酸モノグリセライドの硫酸エステルなどを挙げることができる。これらの硫酸エステルアルカリ(土類)金属塩として、特に好ま

しいものとして、ラウリル硫酸エステルアルカリ（土類）金属塩を挙げることができる。

【 0 0 8 6 】

また、その他のアルカリ（土類）金属塩としては、芳香族スルホンアミドのアルカリ（土類）金属塩を挙げることができ、例えばサッカリン、N-（p-トリルスルホニル）-p-トルエンスルホイミド、N-（N'-ベンジルアミノカルボニル）スルファニルイミド、およびN-（フェニルカルボキシル）スルファニルイミドのアルカリ（土類）金属塩などが挙げられる。

上記に挙げた成分（D）の中で、より好ましいアルカリ（土類）金属塩として、芳香族スルホン酸のアルカリ（土類）金属塩およびパーフルオロアルカンスルホン酸のアルカリ（土類）金属塩を挙げることができる。

【 0 0 8 7 】

このような成分（D）は、成分（A）の芳香族ポリカーボネートに対して、燃焼時に芳香族ポリカーボネートの脱炭酸反応を促進する作用があり、難燃性を一層向上させることができる。

また、本発明の組成物で成分（D）が使用される場合、成分（C）との相乗的な燃焼抑制作用が得られるために、通常の使用量よりも少量の成分（D）の使用で、優れた難燃性を発現させることが可能となる。

【 0 0 8 8 】

一般に、成分（D）は、その添加量が増大に伴って組成物の熱安定性や耐湿熱性を低下させる作用があるが、本発明の樹脂組成物は、成分（D）の使用量を減じることが可能であるため、組成物の機械的物性や熱安定性が高レベルで維持される。

本発明において、上記成分（D）が使用される場合、その使用量は成分（A）と成分（B）の合計100重量部に対して、通常0.0001～1重量部の範囲で使用され、好ましくは0.001～0.5重量部、更に好ましくは0.01～0.3重量部、特に好ましくは、0.03～0.1重量部である。成分（D）の使用量が1重量部を超えると、樹脂組成物の熱安定性や機械的強度が低下する傾向にある。



## 【 0 0 8 9 】

本発明の芳香族ポリカーボネート系樹脂組成物では、燃焼時の燃焼物滴下防止効果を一層高める目的で、更にフルオロポリマー（E）を含むことができる。

本発明においては、成分（E）として、フィブリル形成能力を有するフルオロポリマーを好ましく使用することができ、ファインパウダー状のフルオロポリマー、フルオロポリマーの水性ディスパージョン、粉体状のフルオロポリマー／アクリロニトリル・スチレン共重合体混合物、同じく粉体状のフルオロポリマー／ポリメチルメタクリレート混合物、等様々な形態のフルオロポリマーを使用することができる。

## 【 0 0 9 0 】

本発明では、フルオロポリマーの水性ディスパージョンを好ましく使用することができる。該フルオロポリマーとしては、ポリテトラフルオロエチレン、テトラフルオロエチレン－プロピレン共重合体等のテトラフルオロエチレンポリマー、ポリテトラフルオロエチレン以外のパーフルオロアルカンポリマー、好ましくはテトラフルオロエチレンポリマー、特に好ましくはポリテトラフルオロエチレンが挙げられる。上記のフルオロポリマーの水性ディスパージョンは、例えば、

「ふっ素樹脂ハンドブック」（日刊工業新聞社 1990年刊）に記載に記載の方法で、テトラフルオロエチレンと場合によってはモノマーとを水性媒体中で懸濁重合または乳化重合し、得られたフルオロポリマーの水性ディスパージョンを濃縮して、水性分散液中のフルオロポリマー微粒子の濃度を40～70重量%にした後、界面活性剤により安定化し、乳白色状の水性ディスパージョンとして得ることができる。フルオロポリマーの水性ディスパージョンにおけるフルオロポリマーの濃度は分散状態が安定する濃度であれば水で希釈することも可能であるが、5～70重量%が好ましく、更に好ましくは20～65重量%、特に好ましくは30～60重量%である。また、水性ディスパージョン中のフルオロポリマー粒子の平均一次粒子径は、0.01～0.6  $\mu\text{m}$ が好ましく、更に好ましくは0.05～0.4  $\mu\text{m}$ であり、特に好ましくは0.18～0.3  $\mu\text{m}$ である。

## 【 0 0 9 1 】

また、該フルオロポリマーの水性ディスパージョンを安定化させる界面活性剤

としては、エトキシ化アルキルフェノール、エトキシ化高級アルコール等のノニオン系の界面活性剤が好ましく使用され、通常、その配合量は1～15重量%であり、好ましくは2～10重量%、更に好ましくは3～7重量%である。さらに、該フルオロポリマーの水性ディスパージョンは、そのpH値が通常9～10に調整されているのが好ましい。また、水性ディスパージョン中のフルオロポリマーの濃度が60重量%である場合、その液比重は約1.5であり、粘度(25℃)は15～30cp(センチポイズ)の範囲にある。

## 【0092】

本発明において好ましく使用できるフルオロポリマーの水性ディスパージョンとして、三井デュポンフロケミカル(株)製「テフロン(登録商標)30J」、ダイキン工業(株)製「ポリフロンD-1」、「ポリフロンD-2」、「ポリフロンD-2C」、「ポリフロンD-2CE」を例示することができる。

また、本発明では、粉体状のフルオロポリマー/アクリロニトリル・スチレン共重合体混合物、または、粉体状のフルオロポリマー/ポリメチルメタクリレート混合物、を特に好ましく使用することができる。このような粉体状のフルオロポリマーと、ASやPMMA等の熱可塑性樹脂との混合物に関しては、特開平9-95583号公報、特開平11-49912号公報、特開2000-143966号公報、特開2000-297189号公報、等を参照することができ、本発明で好ましく使用できるものとして、GEスペシャリティケミカルズ社製「Blendex449」、三菱レーヨン(株)製「メタブレンA-3000」を例示することができる。

## 【0093】

本発明において、上記成分(E)が使用される場合、その使用量は成分(A)と成分(B)の合計100重量部に対して、通常0.01～3重量部の範囲で使用され、好ましくは0.05～2重量部、更に好ましくは0.08～1重量部、特に好ましくは、0.1～0.5重量部である。

また、本発明では更に、各種の着色剤を使用することが出来る。該着色剤とは、樹脂の着色に使用される顔料や染料であり、例えば、チタンホワイト(酸化チタン)、チタンイエロー、ベンガラ、群青、スピネルグリーン等の無機顔料、縮

合アゾ系有機顔料、キナクリドン系有機顔料、イソインドリノン系有機顔料、ペリレン系有機顔料、アンスラキノン系有機顔料、フタロシアニン系有機顔料等の有機顔料、カーボンブラック、ペリレン系染料、ペリノン系染料、アンスラキノン系染料、複素環系染料の染料をあげることができる。

## 【 0 0 9 4 】

前記列挙した着色剤の中で、無機顔料は、無機化合物粒子からなるが、本発明では、粒子径分布の違いに基づき、成分（C）と区別するものとする。

着色剤の中で、酸化チタンは製造方法および結晶構造によって限定されるものではないが、塩素法により製造され、ルチル形の結晶構造をとる酸化チタンが好ましい。

また、着色剤としての該酸化チタンは、通常酸化チタンの表面処理剤として使用される処理剤であらかじめ処理されていても構わない。かかる処理剤としては、例えばアルミナおよびシリカが挙げられ、各々単独で使用しても、併用して使用することができる。さらに、表面処理剤として、有機分散剤や安定剤等を含むことも可能である。

## 【 0 0 9 5 】

本発明の芳香族ポリカーボネート系樹脂組成物では、さらに、ガラス繊維、ガラスフレーク、ガラスビーズ、炭酸カルシウム、雲母、タルク、ワラストナイト、などの無機フィラーや、炭素繊維、木炭等の強化材、カーボンブラック、等を配合して、樹脂組成物の各種特性の改質を行うことができる。

さらに、本発明の芳香族ポリカーボネート系樹脂組成物では、着色剤用分散剤、各種のフィラー用あるいは強化材用分散剤、可塑剤、熱安定剤、光安定剤、発泡剤、滑剤、香料、発煙抑制剤、粘着付与剤、等の各種の添加剤を含むことができる。

## 【 0 0 9 6 】

次に、本発明の芳香族ポリカーボネート系樹脂組成物の製造方法について説明する。

本発明の芳香族ポリカーボネート系樹脂組成物の製造は、成分（A）、（B）、（C）、およびその他の成分を、バンバリーミキサー、ニーダー、単軸押出機

、二軸押出機、等の一般的な熔融混練装置を用いて熔融混練を行うことにより製造することができるが、成分（C）を組成物中で均一かつ微細に分散させ、本発明の組成物を連続的に製造するのに二軸押出機が特に適している。

## 【0097】

特に好ましい製造法は、押出方向の長さ（L）と押出機スクリー直径（D）の比、 $L/D$ が5から100、好ましくは10～70、更に好ましくは20～50である二軸押出機を用いる方法である。

本発明の芳香族ポリカーボネート系樹脂組成物の製造方法は、例えば、原料となる各成分（A）、（B）、（C）およびその他の成分を、予め各成分をタンブラーやリボンブレンダー等の予備混合装置を使用して混合した後に、押出機に供給して熔融混練することにより、樹脂組成物を得ることが可能である。

## 【0098】

別の製造例としては、原材料をペレット状の原材料成分と粉体状の原材料成分に分け、ペレット状成分からなる原材料混合物と、パウダー状成分からなる原材料混合物をそれぞれ別途に予備混合したものを調製し、それぞれの原料混合物を別々に押出機に供給して熔融混練する方法がある。

さらに別の製造例としては、それぞれの原料成分を独立して押出機に供給し、熔融混練を行う方法がある。

## 【0099】

さらに別の製造例としては、成分（C）を10～70重量%の濃度で含むマスターバッチを予め二軸押出機等の熔融混練装置を用いて製造し、該マスターバッチを樹脂の成形加工時に配合して樹脂組成物を得る方法がある。

また、成分（E）を使用し、成分（E）としてフルオロポリマーの水性ディスページョンを使用する場合は、成分（E）を予め、成分（A）と混合した後に押出機に供給することも可能であるが、成分（E）を押出機に独立に供給して熔融混練を行うことも可能である。

## 【0100】

熔融混練では、押出機は押出機のシリンダー設定温度を200～400℃、好ましくは220～350℃、更に好ましくは230～300℃とし、また、押出

機スクリー回転数を50～700rpm、好ましくは80～500rpmとし、更に好ましくは、100～300rpmとし、さらに、押出機内の平均滞留時間を10～150秒、好ましくは20～100秒、更に好ましくは30～60秒として熔融混練を行い、熔融樹脂温度を好ましくは250～300℃の範囲とし、混練中に樹脂に過剰の発熱を与えないように配慮しながら熔融混練を行う。熔融混練された樹脂組成物は、押出機先端部に取り付けられたダイよりストランドとして押し出され、ペレタイズされて樹脂組成物のペレットが得られる。

#### 【0101】

また本発明の樹脂組成物の製造において、熔融混練と同時に脱揮を行うことが好ましい。ここで、「脱揮」とは押出機に設けられたベント口を通じて、熔融混練工程で発生する揮発成分を、大気圧開放あるいは減圧により除去することを表す。

前記脱揮を減圧下で行う場合は、好ましくは0.01～400mmHg-G（ゲージ圧）、より好ましくは0.1～300mmHg-G、更に好ましくは1～150mmHg-Gで減圧脱揮が行われる。

#### 【0102】

本発明の芳香族ポリカーボネート系樹脂組成物は、例えば、射出成形、ガスアシスト成形、押出成形、ブロー成形、圧縮成形、等により各種の多彩な製品に成形することができる。

本発明の芳香族ポリカーボネート系樹脂組成物を、射出成形により成形する場合は、シリンダー設定温度は、好ましくは230～400℃、より好ましくは250～350℃である。また、金型設定温度は、好ましくは10～100℃、より好ましくは30～70℃である。

#### 【0103】

本発明の芳香族ポリカーボネート系樹脂組成物は、薄肉の成形体においても優れた難燃性を有するので、薄肉部分を有する成形体を得る場合に好適であり、好ましくは成形品が肉厚2mm以下である部分が成形品全体の30重量%以上である成形品、より好ましくは肉厚2mm以下である部分が成形品全体の50重量%以上である成形品、さらに好ましくは肉厚2mm以下である部分が成形品全体の

70重量%以上である成形品を得る場合において好適に使用することが出来る。

#### 【0104】

本発明の材料を用いた成形品の例としては、ノート型パソコン、コピー機、プリンター、パソコン用モニター、等のOA機器筐体、OA機器シャーシ、携帯電話筐体、等が挙げられる。

以下、実施例及び比較例により本発明を更に詳細に説明する。

実施例あるいは比較例においては、以下の成分(A)、(B)、(C)、及び必要に応じて、(D)、(E)、その他難燃剤、および、その他の成分を用いて芳香族ポリカーボネート系樹脂組成物を製造した。

#### 【0105】

##### 1. 成分(A)：芳香族ポリカーボネート

##### (PC-1)

溶融エステル交換法で製造されたビスフェノールA系ポリカーボネート

$M_w = 17,500$

フェノール性末端基比率 = 33%

分岐構造含有量 = 0.09モル%

フェノール性末端基比率は以下のチタン法で測定した。すなわち、芳香族ポリカーボネート0.4gを塩化メチレン50mlに溶解し、該溶液10mlを50mlサンプル瓶に分取し、塩化メチレン12mlを加え良く混合した後、四塩化チタン2ml、酢酸1mlを加え、サンプル瓶を振り攪拌した。該溶液の546nmの吸収強度を分光光度計（島津社製スペクトロフォトメーターMPS-2000）を用いて測定した。測定は、吸湿を避けるために測定は全て窒素下で行った。

#### 【0106】

分岐構造含有量は以下の方法で測定した。すなわち、芳香族ポリカーボネート55mgをテトラヒドロフラン2mlに溶解した後、5規定の水酸化カリウムメタノール溶液を0.5ml添加し、室温で2時間攪拌して完全に加水分解した。その後、濃塩酸0.3mlを加え、逆相液体クロマトグラフィーで測定した。逆相液体クロマトグラフィーは、UV検知器として991L型機（米国ウォーター

ズ社製)、Inertsil ODS-3 カラム (ジーエルサイエンス社製)、溶解液としてメタノールと 0.1% リン酸水溶液からなる混合溶解液を用い、カラム温度 25℃、メタノール/0.1% リン酸水溶液比率を 20/80 からスタートし、100/0 までグラジエントする条件下で測定し、検出は波長 300 nm の UV 検出器を用いて行い、標準物質の吸光係数から定量した。標準物質としては、前記式 (10) の構造単位を加水分解した構造に相当するヒドロキシ化合物を用いた。分岐構造含有量は、繰り返し単位式 (9) のモル量に対する、式 (10) の構造単位のモル%とした。

## 【0107】

## (PC-2)

ホスゲン法で製造されたビスフェノール A 系ポリカーボネート

Mw = 17,300

フェノール性末端基比率 = 2%

分岐構造含有量 = 検出されず。

## (PC-3)

ホスゲン法で製造されたビスフェノール A 系ポリカーボネート

Mw = 21,000

フェノール性末端基比率 = 5%

分岐構造含有量 = 検出されず。

## 【0108】

## 2. 成分 (B) : 芳香族ポリカーボネートを除くその他の熱可塑性樹脂

## (ABS)

乳化重合法により重合し、硫酸塩析法にて凝固させ、さらに洗浄、乾燥して得た、ブタジエンゴム含有量が 60 重量%、平均粒径が 0.26  $\mu\text{m}$ 、グラフト成分のスチレン/アクリロニトリル比が 73/27 (重量比) である粉体状のアクリロニトリル・ブタジエン・スチレン (ABS) 共重合体

## (MBS)

粉体状のメチルメタクリレート・ブタジエン・スチレン (MBS) 共重合体 (三菱レーヨン (株) 製 商品名「メタブレン C223A」)

(AS)

アクリロニトリル単位 27 wt %、スチレン単位 73 wt % からなり、重量平均分子量 (Mw) が 100,000 であるスチレン・アクリロニトリル樹脂 (AS 樹脂)

【0109】

### 3. 成分 (C) : 無機化合物粒子

(無機化合物 1)

乾式法で得られ、ジメチルシリコンオイルで表面処理されたシリカ (日本アエロジル (株) 製 商品名「アエロジル RY200」)

(無機化合物 2)

乾式法で得られ、トリメチルシリル基で表面処理されたシリカ (日本アエロジル (株) 製 商品名「アエロジル RX200」)

(無機化合物 3)

乾式法で得られ、表面修飾処理が行われていないシリカ (日本アエロジル (株) 製 商品名「アエロジル 200」)

(無機化合物 4)

オクチルシリル基で表面修飾された酸化チタン (日本アエロジル (株) 製 商品名「アエロジル T805」)

【0110】

### 4. 成分 (D) : アルカリ金属塩およびアルカリ土類金属塩から選ばれる少なくとも 1 種の金属塩

( $C_4F_9SO_3K$ )

パーフルオロブタンスルホン酸カリウム (大日本インキ工業 (株) 製 商品名「メガファック F114」)

### 5. 成分 (E) : フルオロポリマー

(PTFE/AS)

ポリテトラフルオロエチレンとアクリロニトリル・スチレン共重合体の 50/50 (重量比) 粉体状混合物 (GE スペシャルティケミカルズ社製 商品名「Blendex 449」)



【0111】

6. その他の難燃剤

(リン系難燃剤)

レゾルシノールビス (ジフェニルフォスフェート) 型のオリゴマー状のリン酸エステル化合物 (大八化学工業 (株) 製 商品名「CR733S」)

酸価 = 0.01 mg KOH

Mg 含有量 = 4.5 ppm

(シリコン系難燃剤)

公知の技術、例えば「シリコンハンドブック」〔日刊工業新聞社 伊藤邦雄 編集 (1990)〕の第17章シリコン製造法に従って製造した、二官能の  $R_2SiO$  で表される D 単位、三官能の  $RSiO_{3/2}$  で表される T 単位の比 (D/T) が、80/20 であり、該 R はフェニル基とメチル基とからなり、且つその比率が 20:80 であるオルガノポリシロキサン。

【0112】

7. その他の成分

(無機化合物 5 (本発明の範囲外))

ルチル型結晶構造を有する着色剤としての酸化チタンであって、平均粒子径が 300 nm であるもの。

(無機化合物 6 (本発明の範囲外))

湿式法 (沈殿法) で得られた、平均粒子径が 1,000 nm のシリカ。

(I-1076)

オクタデシル-3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネート (チバ・スペシャリティ・ケミカルズ社製ヒンダードフェノール系酸化防止剤 商品名「IRGANOX1076」)

(P-168)

トリス (2,4-ジ-tert-ブチルフェニル) ホスファイト (チバ・スペシャリティ・ケミカルズ社製ホスファイト系熱安定剤 商品名「IRGAFOS168」)

【0113】

## 【実施例 1】

芳香族ポリカーボネート系樹脂組成物を表 1 の実施例 1 に示す組成で製造した

【0 1 1 4】

【表 1】

		実施例 1	比較例 1	比較例 2	比較例 3
成分(A)	PC-1	100	100	100	0
	PC-3	0	0	0	80
成分(B)	ABS	0	0	0	10
	AS	0	0	0	10
成分(C)	無機化合物 1	0.5	0	0	0
成分(D)	C <sub>4</sub> F <sub>9</sub> SO <sub>3</sub> K	0.05	0.15	0.3	0
成分(E)	PTFE/AS	0.3	0.3	0.3	0.6
その他 難燃剤	リン系難燃剤	0	0	0	14
	シリコン系難燃剤	0	4	0	0
その他 成分	I-1076	0.02	0.02	0.02	0.1
	P-168	0.01	0.01	0.01	0.01

表中の数字は重量部である。

【0 1 1 5】

組成物の製造に当たり、溶融混練装置は 2 軸押出機（ZSK-25、L/D = 37、Werner & Pfleiderer 社製）を使用して、シリンダー設定温度 250℃、スクリュウ回転数 150rpm、混練樹脂の吐出速度 15kg/Hr となる条件で溶融混練を行った。溶融混練中に、押出機ダイ部で熱電対により測定した溶融樹脂の温度は 261℃であった。

二軸押出機への原材料の投入は、全ての成分を予めタンブラーにより予備ブレンドを 20 分行い、重量フィーダーを用いて押出機に投入した。また、押出機にはその後段部分にベント口を設け、該ベント口を介して 50mmHg-G（ゲージ圧）で減圧脱揮を行った。溶融混練された樹脂組成物はダイよりストランドとして押出しを行い、ペレタイズを行うことにより、芳香族ポリカーボネート系樹脂組成物を製造した。

【0 1 1 6】

上記方法で得た樹脂組成物のペレットを110℃で4時間乾燥した後、以下の各測定を実施した。

#### (1) 無機化合物粒子の粒子径分布測定

樹脂組成物の超薄切片を透過型電子顕微鏡で観察し、写真撮影を行い、観察写真から樹脂組成物中における300個の粒子に対して個々の粒子径を計測し、粒子径10～200nmの範囲に存在する無機化合物粒子数の割合を求めた。(単位：%)

各粒子の粒子径は、粒子の面積 $S$ を求め、 $S$ を用いて、 $(4S/\pi)^{0.5}$ を各粒子の粒子径とした。

#### (2) アイゾット衝撃強度測定

射出成形機(オートショット50D ファナック社製)により1/8インチ厚短冊状成形体を成形し、ASTM D256に準じて測定した。(単位：J/m)

【0117】

#### (3) 熱変形温度(HDT)測定

ASTM D648に準じて、1/8インチ厚短冊状成形体を用いて、荷重18.5kgf/cm<sup>2</sup>で測定した。(単位：℃)

#### (4) 耐湿熱性測定

1/8インチ厚ダンベル形状成形体を、温度80℃、湿度95%雰囲気中に600時間保存した後、5本の試験片に対してASTM D638試験法に準じて引張り測定を実施し、下記判断基準で評価した。

○ ○：サンプルが5本とも全て、引張強度が降伏した後に破断する。

△ △：サンプルの1～4本が、引張強度が降伏した後に破断する。

×：サンプルが5本とも全て、引張強度が降伏せずに破断する。

【0118】

#### (5) 熱安定性測定

射出成形機(オートショット50D ファナック社製)を用いて、シリンダー温度を300℃に設定し、樹脂組成物を30分間成形機シリンダー中に滞留させ、滞留後に金型温度60℃にて、1/8インチ厚短冊状成形体を成形した。該短

冊片を切り出し、ASTM D1238に準じて、設定温度250℃、5kg荷重でメルトフローレート（MFR2）を測定した。（単位：g/10min）

別途、樹脂組成物のペレットを使用して、溶融滞留をさせずに、設定温度250℃、5kg荷重でメルトフローレート（MFR1）を測定した。

上記、MFR2とMFR1を用いて、下記式により、MFR増大率を求め、樹脂組成物の耐熱性を評価した。

$$\text{MFR増大率}(\%) = (\text{MFR2} - \text{MFR1}) / (\text{MFR1}) \times 100$$

○ ○ : MFR増大率が10%未満

△ △ : MFR増大率が10%以上30%未満

× : MFR増大率が30%以上

【0119】

#### （6）難燃性試験

燃焼試験用の短冊形状成形体（厚さ1.2mm）を成形し、温度23℃、湿度50%の環境下に2日保持した後、UL94規格に準じて垂直燃焼試験を行いV-0、V-1またはV-2に分類した。なお、表中の記号NCは分類不能（non-classification）を意味する。（難燃性の程度：V-0>V-1>V-2>NC）

#### （7）メルトフローレート（MFR）測定

ASTM D1238に準じて、設定温度300℃、1.2kg荷重でメルトフローレート（MFR）を測定した。（単位：g/10min）

結果を表2に示す。

【0120】

【表 2】

		実施例 1	比較例 1	比較例 2	比較例 3
		本発明	シリコン系 難燃材料	金属塩系 難燃材料	リン系 難燃材料
粒子径分布	[%]	90	*	*	*
アイソット衝撃強度	[J/m]	660	255	130	580
HDT (18.5kg荷重)	[℃]	127	124	127	83
耐湿熱性	[-]	○	△	×	×
熱安定性	[-]	○	△	×	×
UL94難燃性 (1.2mm厚)	[-]	V-0	V-2	V-2	NC
MFR (300℃, 1.2kg荷重)	[g/10min]	37	38	45	72

\*測定せず

## 【0121】

## 【比較例 1】

実施例 1 と同じ条件で、表 1 の比較例 1 に示す組成でシリコン系難燃剤を用いた樹脂組成物を製造した。

各種評価結果を表 2 の比較例 1 示す。

## 【0122】

## 【比較例 2】

実施例 1 と同じ条件で、表 1 の比較例 2 に示す組成で成分 (C) を使用せずに金属塩系難燃剤 (成分 (D)) のみを難燃剤として用いた樹脂組成物を製造した。

各種評価結果を表 2 の比較例 2 に示す。

## 【0123】

## 【比較例 3】

実施例 1 と同じ条件で、表 1 の比較例 3 に示す組成でリン系難燃剤を用いた樹脂組成物を製造した。リン系難燃剤は押出機途中からギアポンプにより圧入して配合した。

各種評価結果を表 2 の比較例 3 に示す。

【 0 1 2 4 】

【 実施例 2 ～ 8 】

実施例 1 と同じ条件で、表 3 の実施例 2 ～ 8 に示す組成で樹脂組成物を製造した。

各種評価結果を表 4 の実施例 2 ～ 8 に示す。

【 0 1 2 5 】

【表 3】

	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8	比較例 4	比較例 5	比較例 6
成分(A)										
	PC-1	0	97	100	0	95	0	100	100	100
	PC-2	100	0	0	95	0	0	0	0	0
	PC-3	0	0	0	0	0	100	0	0	0
成分(B)										
	ABS	0	3	0	0	0	0	0	0	0
	MBS	0	0	0	5	0	0	0	0	0
	AS	0	0	0	0	5	0	0	0	0
成分(C)										
	無機化合物 1	1.5	0	0	0	0.3	0	0	0	0
	無機化合物 2	0	0.3	0	1	0.3	0.3	0	0	0
	無機化合物 3	0	0	0.5	0	0	0	0	0	0
	無機化合物 4	0	0	0	0	0	0	0.5	0	0
成分(D)	C <sub>4</sub> F <sub>9</sub> SO <sub>3</sub> K	0.03	0.1	0.05	0.1	0.1	0.05	0.05	0.05	0.05
成分(E)	PTFE/AS	0.6	0.6	0.2	0.6	0.6	0.2	0.2	0.2	0.2
その他	無機化合物 5	0	0	0	0	0	0	0	0	0
成分	無機化合物 6	0	0	0	0	0	0	0	0	0.5
	I-1076	0.02	0.1	0.02	0.1	0.02	0.05	0.02	0.02	0.02
	P-168	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01

表中の数字は重量部である。

【 0 1 2 6 】

【表 4】

	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8	比較例 4	比較例 5	比較例 6
粒子径分布										
アイソット衝撃強度										
HDT (18.5kg荷重)										
耐湿熱性										
熱安定性										
UL94難燃性 (1.2mm厚)										
MFR (300°C, 1.2kg荷重)										

【0127】

【比較例 4】



実施例 1 と同じ条件で、表 3 の比較例 4 に示す組成で樹脂組成物を製造した。  
各種評価結果を表 4 に示す。

【0 1 2 8】

【比較例 5】

実施例 1 と同じ条件で、表 3 の比較例 5 に示す組成で樹脂組成物を製造した。  
比較例 5 は成分 (C) を欠く例である。

各種評価結果を表 4 に示す。

【0 1 2 9】

【比較例 6】

実施例 1 と同じ条件で、表 3 の比較例 6 に示す組成で樹脂組成物を製造した。  
各種評価結果を表 4 に示す。

【0 1 3 0】

【発明の効果】

本発明の芳香族ポリカーボネート系樹脂組成物は、臭素系難燃剤やリン系難燃剤を使用せずとも、難燃性、耐衝撃性、耐熱変形性、耐湿熱性、熱安定性、および、成形性のバランスに優れた樹脂組成物であり、工業的に極めて有用である。

特に、本発明の芳香族ポリカーボネート系樹脂組成物は熱安定性に優れることより、熔融樹脂温度を高くし、熔融流動性を高めて成形することが可能となり、薄肉の成形体を得ることにも適している。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 臭素系難燃剤やリン系難燃剤を使用せず、難燃性、耐衝撃性、耐熱変形性、耐湿熱性、熱安定性、及び、成形性のバランスに優れた芳香族ポリカーボネート系樹脂組成物の提供。

【解決手段】 芳香族ポリカーボネート（A）100重量部に対して、芳香族ポリカーボネートを除く熱可塑性樹脂（B）0～40重量部、無機化合物粒子（C）0.01～10重量部を含み、無機化合物粒子（C）が粒子径10～200nmの範囲に70%以上存在することを特徴とする芳香族ポリカーボネート系樹脂組成物。

【選択図】 選択図なし。

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000000033]

1. 変更年月日	2001年 1月 4日
[変更理由]	名称変更
住 所	大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号
氏 名	旭化成株式会社

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☐ BLACK BORDERS

☒ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES

☐ FADED TEXT OR DRAWING

☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING

☐ SKEWED/SLANTED IMAGES

☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS

☐ GRAY SCALE DOCUMENTS

☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT

☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY

☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**